



## 12 PATENTSCHRIFT A5

21 Gesuchsnummer: 4107/90

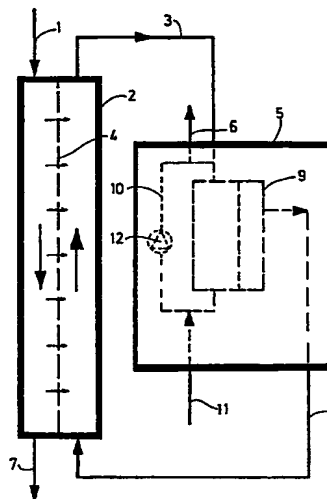
22 Anmeldungsdatum: 21.12.1990

24 Patent erteilt: 29.10.1993

45 Patentschrift  
veröffentlicht: 29.10.199373 Inhaber:  
Bucher-Guyer AG Maschinenfabrik,  
Niederweningen72 Erfinder:  
Gresch, Walter, Niederweningen

## 64 Verfahren zum selektiven Entfernen von Zucker aus Getränken.

67 Zum selektiven Entfernen von nichtflüchtigen Stoffen wie Zucker aus nichtalkoholischen oder alkoholischen Getränken wird zunächst der Zucker in einer Membrantrennanlage (2) durch entsprechende Wahl der Membran (4) abgetrennt. Das den abgetrennten Zucker enthaltende Permeat wird in den Retentat-Umwälzkreislauf (10) einer Nanofiltration (9) eingeführt. Durch Einleitung einer Waschflüssigkeit in den Retentat-Umwälzkreislauf (10) wird der Zucker ausgewaschen und als Zucker angereicherte Lösung abgeführt, während das Permeat der Nanofiltration (9) zur Permeatseite der Membrantrennanlage (2) wieder zurückgeführt wird.



## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum selektiven Entfernen von nichtflüchtigen Stoffen wie Zucker und/oder Säure und/oder Fehlgeschmack verursachenden Stoffen aus nichtalkoholischen oder alkoholischen Getränken oder zuckerhaltigen Lösungen mittels Membrantrennverfahren und weiteren geeigneten Verfahren, wobei nach der Durchführung des Membrantrennverfahrens der abgetrennte nichtflüchtige Stoff als Übergangskomponente durch die weiteren geeigneten Verfahren entfernt und anschliessend die nach dem Entfernen übrig gebliebenen Stoffe mindestens teilweise wieder in das Membrantrennverfahren zurückgeführt werden.

Zum Entfernen von Stoffen aus Flüssigkeiten wird häufig die konventionelle Flüssig-Flüssig-Extraktion eingesetzt. Dieses bekannte Verfahren ist in erster Linie für den Stoffaustausch zwischen zwei unter sich nicht mischbaren Flüssigkeiten geeignet. Dadurch wird die Anwendung dieses Verfahrens insbesondere in der Getränke-Industrie sehr stark eingeschränkt.

Durch die WO89/10 703 ist ein Verfahren zur Entzuckerung von alkoholfreien Getränken bekannt. Dabei erfolgt die Abtrennung des Zuckers aus dem Rohsaft mit Hilfe bekannter Membrantrennverfahren wie Umkehrosmose oder Dialyse. Nach der Durchführung des Membrantrennverfahrens wird der abgetrennte Stoff mittels weiterer Verfahren entfernt oder umgewandelt. Die nach dem Entfernen oder Umwandeln übrig gebliebenen Stoffe werden wieder in den Prozess oder zum Endprodukt zurückgeführt.

Je nach Art der verwendeten Membrananlage für die Abtrennung der Übergangskomponenten, z.B. Zucker, ist es bei diesem bekannten Verfahren möglich, dass die Übergangskomponente, die aus der Ausgangsflüssigkeit zu entfernen ist, praktisch ohne Mittransport des Lösungsmittels, z.B. Wasser bei Fruchtsäften, von der Retentatseite auf die Permeatseite der Membrane übergeht. Dies gilt besonders für Dialyse-Anlagen. Aber auch bei der Anwendung von Ultrafiltration mit geringem Druck ist dies aufgrund der Rückdiffusion des Lösungsmittels von der Permeatseite zur Retentatseite möglich. Aufgrund dieses Effektes fehlt es vornehmlich bei gewissen dafür geeigneten Einrichtungen zum selektiven Entfernen der Übergangskomponenten, z.B. Zucker aus dem Gesamtsystem an einem Transportmittel, um die Übergangskomponente aus dem Bereich dieser Einrichtung herauszugewinnen. So lassen sich in der Verbindung mit Membrananlagen wie Dialyse oder Ultrafiltration mit geringem Druck nur solche Einrichtungen zum Entfernen der Übergangskomponenten einsetzen, die mindestens über eine bestimmte Zeitperiode ebenfalls ohne Transportflüssigkeit bzw. Lösemittel das Entfernen der Übergangskomponenten ermöglichen, wie dies z.B. bei Adsorptions- und Harz-Ausschluss-Verfahren der Fall ist. Letztere können aber aufgrund des Selektivitätsspektrums nur in beschränkter Masse eingesetzt werden.

Nachteilig ist somit, dass der Einsatz von Membranverfahren, die für manche Fälle interessante Vorteile aufweisen, bei der bekannten Ausführung

nicht kontinuierlich betrieben werden können, da zu diesem Zwecke dauernd Flüssigkeit aus dem Gesamtsystem entnommen werden müsste. Um ein qualitativ gleichmässiges Produkt (Raffinat oder Extrakt) zu erzielen, ist es von Interesse, kontinuierliche Verfahren als Einrichtung zum Entfernen der Übergangskomponenten zusammen mit einer kontinuierlichen Membrantrennanlage einzusetzen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die genannten Nachteile zu vermeiden und das Verfahren und die Anlage der eingangs erwähnten Art zu verbessern und zu verfeinern.

Gemäss der Erfindung wird diese Aufgabe dadurch gelöst, dass mindestens in einem der weiteren, zur Abtrennung der nichtflüchtigen Stoffe als Übergangskomponenten geeigneten Verfahren diese mittels einer Waschflüssigkeit durch Auswaschen zu einem Extrakt entfernt werden.

Vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen der Erfindung sind den weiteren Patentansprüchen zu entnehmen. Die Erfindung ist in der folgenden Beschreibung und der schematischen Zeichnung, die ein Ausführungsbeispiel einer Anlage zur Durchführung des Verfahrens darstellt, näher erläutert.

Die Ausgangsflüssigkeit bzw. der Rohsaft, dem z.B. der Zucker entzogen werden soll, wird über eine Leitung 1 einer Membrantrennanlage 2 zugeführt. Die Membrantrennanlage 2 besteht vorzugsweise aus einer ein- oder mehrstufigen Dialyse- oder anderen Membran-Anlage, bei der der Permeat-Fluss im Gegenstrom zum Retentat-Fluss innerhalb der einzelnen Module aber auch zwischen den Stufen bei einer mehrstufigen Anlage fliesst. Die Anlage ist entsprechend mit Modulen ausgerüstet, die einen Permeatkreislauf 3 im Gegenstrom zum Retentatstrom ermöglichen.

Die in der Praxis zur Erhöhung der Leistung üblichen Kreisläufe für Retentat- und Permeatströme sind hier der Einfachheit halber weggelassen.

Der bevorzugte Trennbereich für eine Entzuckerung der Membranen der Membrantrennanlage 2 liegt im Grenzbereich zwischen Umkehrosmose und Ultrafiltration, deren maximale Trenngrenze 1000 Dalton beträgt. In diesem Bereich werden Farbstoffe noch zurückgehalten, während die Übergangskomponenten, hier Zucker, durch die Membran 4 hindurchtreten und in den Permeatstrom 3 gelangen. Ferner passieren makromolekulare Stoffe, z.B. Extraktstoffe, Polyphenole etc. die Membran 4 der Membrantrennanlage 2 in stark verringertem Masse. Es lassen sich aber bei geringerer Selektivität auch z.B. normale Cuprophan-Dialyse-Membranen mit einer Trenngrenze von ca. 10 000 einsetzen. Solche Membranen sind aufgrund des grösseren Marktes, besonders kostengünstig. Je nach Anwendung sind auch Membranen mit anderen Trenngrenzen einzusetzen.

Der Permeatkreisstrom 3 fliesst in eine Einrichtung 5 zur selektiven Stoff-Entfernung. Über eine Leitung 6 werden die zu entfernenden Stoffe wie z.B. Zucker, Säure, Fehlgeschmack, Alkohol aus Zucker, Salze aus Zucker oder Säure etc. abgeführt. Das Permeat 3 wird zumindest teilweise nach der Stoffentfernung in der Einrichtung 5 über eine Leitung 8 wieder in das Retentat nach der Mem-

brantrennanlage 2 zurückgeführt, wo es vorzugsweise im Gegenstrom zu dessen Retentatstrom geführt wird. Das von den unerwünschten Stoffen befreite Getränk verlässt als Retentat bzw. Raffinat, z.B. zuckerreduzierter Fruchtsaft, über eine Leitung 7 die Membrantrennanlage 2.

Die Einrichtung 5 zur selektiven Stoff-Entfernung besteht im Ausführungsbeispiel aus einer Nanofiltration 9, in deren Retentat-Umwälzkreislauf 10 das Permeat der Membrantrennanlage 2, das die Übergangskomponenten enthält, über die Leitung 3 eingebracht wird. Dem Retentat-Umwälzkreislauf 10 der Nanofiltration 9 wird ferner über eine Leitung 11 eine Waschflüssigkeit zugeführt, mit deren Hilfe die Übergangskomponente, z.B. Zucker, aus dem Retentat der Nanofiltration 9 als Extrakt ausgewaschen wird. Der Extrakt besteht z.B. dann aus einer mit Zucker angereicherten Lösung, die über die Leitung 6 abgeführt wird. Zur üblichen Umwälzung des Retentats ist im Retentat-Umwälzkreislauf 10 eine Umwälzpumpe 12 angeordnet. Das Permeat der Nanofiltration 9 wird über die Leitung 8 zur Permeatseite der Membrantrennanlage 2 wieder zurückgeführt.

Das erfindungsgemässe Auswaschen der Übergangskomponenten zu einem Extrakt ermöglicht vor allem den Einsatz von Membranverfahren in der Einrichtung 5 zum Entfernen des unerwünschten oder zu gewinnenden Stoffes. Dabei lassen sich die allgemeinen Vorteile von Membranverfahren nutzen, insbesondere die rasche Betriebsbereitschaft, geringer Energieverbrauch und eine physikalische Trennung, die z.B. für Fruchtsäfte aus gesetzlichen Gründen sehr wichtig ist. Durch den Einsatz von Membranverfahren, z.B. das bekannte Dialyse-Verfahren, ist ein Stoffaustausch zwischen zwei ineinander löslichen Flüssigkeiten möglich. Ferner besteht die Möglichkeit, die Anlage kalt zu fahren. Dadurch können nachteilige Wärmebelastungen bei der Verarbeitung von Getränken vermieden werden.

Anstelle der Nanofiltration 9 können auch andere Membranverfahren, z.B. Umkehr-Osmose, für die Stoff-Entfernung in der Einrichtung 5 angewendet werden. Bei der Kopplung einer Nanofiltration mit Dialyse resp. Ultrafiltration, mit einer Trenngrenze der Membrane bis zu 10 000 D, gefahren mit einem geringen Druck von z.B. max. 2 bar, ergeben sich dadurch interessante Trennmöglichkeiten. So ist z.B. eine bevorzugte Abtrennung von Molekülen im Molekulargewichts-Bereich von z.B. 150–350 (z.B. Zucker) aus einer Ausgangsflüssigkeit möglich, die Moleküle mit einem Molekulargewicht bis über 20 000 (z.B. Fruchtsäfte) enthält.

Für das Auswaschen der Übergangskomponenten im Retentat-Umwälzkreislauf 10 der Nanofiltration 9 kann z.B. Wasser als Waschflüssigkeit eingesetzt werden. Mit Rücksicht auf die Selektivität für das gesamte Trennverfahren wird aber vorzugsweise die Ausgangsflüssigkeit oder eine ähnliche Flüssigkeit verwendet. Als eine der Ausgangsflüssigkeit ähnliche Flüssigkeit kommt bspw. eine mehr oder weniger z.B. mit Wasser verdünnte Ausgangsflüssigkeit in Betracht. Es kann auch eine Flüssigkeit verwendet werden, die in einem bestimmten Molekularbereich eine ähnliche Zusammensetzung hat

wie die Ausgangsflüssigkeit, aber z.B. billiger ist. Dies könnten bspw. andere Fruchtsäfte oder minderwertige Fruchtsäfte sein. Um das gesamte Verfahren etwas selektiver hinsichtlich Rückhalt von bestimmten Stoffen im Retentat der Membrananlage 2 zu machen, kann auch eine Waschflüssigkeit gewählt werden, welche diese Stoffe gegenüber der Ausgangsflüssigkeit vermehrt enthält, resp. es können solche Stoffe der Waschflüssigkeit zugefügt werden. Interessante Anwendungen dafür sind z.B.: Verhindern, dass zuviel Komponenten mit ähnlichem Molekulargewicht, wie dasjenige der zu entfernenden Komponenten entfernt werden (z.B. Citronensäure, Ascorbinsäure bei der Entzuckerung) oder dass im Vergleich zur Glukose und Saccharose zuviel Fruktose, da Gehalt höher, aus dem zu entzuckernden Fruchtsaft entfernt wird.

Zur Durchführung des Auswaschens von Übergangskomponenten lassen sich grundsätzlich alle bekannten Verfahren einsetzen. Für den Fall, dass es sich dabei um Membranverfahren handelt, können die vorhandenen Kreisläufe, wie z.B. der Retentat-Umwälzkreislauf 10 der Nanofiltration 9 gemäss dem Ausführungsbeispiel, verwendet werden. Bei der Entzuckerung beträgt der Bx-Gehalt im Retentat-Kreislauf vorzugsweise ca. 15–40° Bx. Die Waschflüssigkeit hat z.B. 5,5° Bx, was infolge der Verdünnung mit Wasser ungefähr der Hälfte der Ausgangsflüssigkeit entspricht. Die Waschflüssigkeitszufuhr beträgt einen Bruchteil der Umwälzmenge der Nanofiltration 9. Ferner entspricht die Waschflüssigkeitszufuhr vorzugsweise etwa der abgezogenen Extraktmenge einschliesslich der Übergangskomponentenmenge. Aufgrund dessen ist der Gehalt an Übergangskomponenten im Retentat-Umwälzkreislauf 10 der Nanofiltration 9 ungefähr gleich hoch wie derjenige im Extrakt und entspricht z.B. je nach Trenngrenze der Nanofiltration 9 der 1,5 bis 3-fachen Konzentration gegenüber der Ausgangsflüssigkeit. Dadurch resultiert eine sehr wirksame Entfernung von Übergangskomponenten aus dem Membranverfahren der Einrichtung 5. Es hat sich auch gezeigt, dass die Selektivität nur geringfügig leidet, wenn als Waschflüssigkeit eine auf bspw. 50% verdünnte Ausgangsflüssigkeit verwendet wird. In der Anlage zur Durchführung des Verfahrens lässt sich die Bedingung, dass die Waschflüssigkeit etwa gleich der Extraktmenge plus Übergangskomponentenmenge ist, sehr einfach durch ein nicht dargestelltes, niveauekontrolliertes Ausgleichsgefäss, das mit dem Retentat-Umwälzkreislauf 10 der Nanofiltration 9 verbunden ist, automatisieren.

Das gesamte Flüssig-Flüssig-Extraktionsverfahren gemäss der Erfindung wird vorzugsweise kontinuierlich betrieben, um eine gleichmässige Qualität der zu gewinnenden Produkte zu erzielen. Dabei kommt als Produkt sowohl das Raffinat als auch das Extrakt oder, je nach Anwendung, beide zusammen in Betracht.

Das erfindungsgemässe Verfahren lässt sich auch zur Gewinnung oder Entfernung von Geschmacksstoffen, pharmazeutischen Wirkstoffen, Schadstoffen etc. aus Säften von pflanzlichen Produkten einsetzen.

## Patentansprüche

1. Verfahren zum selektiven Entfernen von nichtflüchtigen Stoffen, insbesondere von Zucker aus nichtalkoholischen oder alkoholischen Getränken oder zuckerhaltigen Lösungen mittels Membrantrennverfahren und weiteren geeigneten Verfahren, wobei nach der Durchführung des Membrantrennverfahrens der abgetrennte nichtflüchtige Stoff als Übergangskomponente durch die weiteren geeigneten Verfahren entfernt und anschliessend die nach dem Entfernen übriggebliebenen Stoffe mindestens teilweise wieder in das Membrantrennverfahren zurückgeführt werden, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens in einem der weiteren, zum Abtrennen der nichtflüchtigen Stoffe als Übergangskomponenten geeigneten Verfahren diese mittels einer Waschflüssigkeit durch Auswaschen zu einem Extrakt entfernt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zur Entfernung der nichtflüchtigen Stoffe als Übergangskomponenten Membranverfahren als weitere geeignete Trennverfahren eingesetzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass eine Nanofiltration (9) oder Umkehr-Osmose eingesetzt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass bei Kopplung mit Dialyse und/oder Ultrafiltration mit geringem Druck gefahren wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck maximal 2 bar beträgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Waschflüssigkeit eine gleiche Flüssigkeit wie die Ausgangsflüssigkeit verwendet wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Waschflüssigkeit eine der Ausgangsflüssigkeit ähnliche Flüssigkeit verwendet wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Waschflüssigkeit eine mehr oder weniger, z.B. mit Wasser, verdünnte Ausgangsflüssigkeit verwendet wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Waschflüssigkeit eine Flüssigkeit verwendet wird, die in einem bestimmten Molekularbereich eine ähnliche Zusammensetzung hat wie die Ausgangsflüssigkeit.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Waschflüssigkeit andere Fruchtsäfte oder minderwertige Fruchtsäfte verwendet werden.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Waschflüssigkeit noch Stoffe hinzugefügt werden, welche in der Membrananlage 2 bspw. im Retentat zurückgehalten werden, resp. dass solche Flüssigkeiten als Waschflüssigkeit verwendet werden, welche solche Stoffe in höherer Konzentration enthalten.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass zur Durchführung des Waschvorganges die vorhandenen Kreisläufe der Membranverfahren als weitere geeignete Trennverfahren, die zur Entfernung der nichtflüchtigen

Stoffe als Übergangskomponenten dienen, verwendet werden.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass zur Durchführung des Waschvorganges der Retentat-Umwälzkreislauf (10) der vorhandenen Nanofiltration (9) verwendet wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Bx-Gehalt im Retentat-Umwälzkreislauf (10) 15–40° Bx beträgt.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge der Waschflüssigkeitszufuhr ungefähr der abgezogenen Extraktmenge vermehrt um die Menge des abgetrennten nichtflüchtigen Stoffes als Übergangskomponente entspricht.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das gesamte Flüssig-Flüssig-Extraktionsverfahren kontinuierlich betrieben wird.

